

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**



(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : <b>C08K 5/13, 5/372, 5/3475, 5/3435, C08L 21/00</b>	<b>A1</b>	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 99/02590</b>
		(43) Date de publication internationale: 21 janvier 1999 (21.01.99)

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/EP98/04150

(22) Date de dépôt international: 6 juillet 1998 (06.07.98)

(30) Données relatives à la priorité:  
97/08760 7 juillet 1997 (07.07.97) FR

(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN - MICHELIN &amp; CIE [FR/FR]; 12, cours Sablon, F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 09 (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (US seulement): VASSEUR, Didier [FR/FR]; Rue Claudius Labrosse, F-63100 Clermont-Ferrand (FR).

(74) Mandataire: HIEBEL, Robert; Michelin &amp; Cie, Service SGD/LG/PI-LAD, F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 09 (FR).

(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

## Publiée

*Avec rapport de recherche internationale.**Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.*

(54) Title: COLOUR RUBBER COMPOSITION FOR TYRE

(54) Titre: COMPOSITION DE CAOUTCHOUC DE PNEUMATIQUE COULEUR

## (57) Abstract

The invention concerns a white, light-coloured or colour tyre rubber composition devoid of carbon black, comprising at least a diene elastomer, a reinforcing white or coloured filler, an anti-photooxidation protective system, characterised in that said protective system is based at least on: (A) a 2,2'-methylene-bis-[4-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)-6-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)phenol]; (B) a dialkylthiodipropionate whereof the alkyl radicals, identical or different are (C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>), preferably (C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>), radicals; (C) a 2-(2-hydroxyphenyl)benzotriazole; (D) a "HALS" amine derived from 2,2,6,6-tetramethylpiperidine.

## (57) Abrégé

Composition de caoutchouc de pneumatique blanche, claire ou colorée et dépourvue de noir de carbone, comportant au moins un élastomère diénique, une charge renforçante blanche ou colorée, un système de protection anti-photo-oxydant, caractérisée en ce que ledit système de protection est à base d'au moins: (A) un 2,2'-méthylène-bis-[4-alkyle(C<sub>1</sub> à C<sub>10</sub>)-6-alkyle(C<sub>1</sub> à C<sub>12</sub>)phénol]; (B) un dialkylthiodipropionate dont les radicaux alkyles, identiques ou différents, sont des radicaux en C<sub>1</sub> à C<sub>30</sub>, de préférence en C<sub>8</sub> à C<sub>20</sub>; (C) un 2-(2-hydroxyphényl)benzotriazole; (D) une amine "HALS" dérivée de la 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine.

### UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce		de Macédoine	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	ML	Mali	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MN	Mongolie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MR	Mauritanie	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MW	Malawi	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	MX	Mexique	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Pays-Bas	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NO	Norvège	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	NZ	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroun			PL	Pologne		
CN	Chine	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CU	Cuba	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CZ	République tchèque	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DK	Danemark	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
EE	Estonie	LR	Libéria	SG	Singapour		

## COMPOSITION DE CAOUTCHOUC DE PNEUMATIQUE COULEUR

La présente invention se rapporte aux compositions de caoutchouc de pneumatiques, ainsi qu'aux agents antidégradants destinés à protéger ces compositions contre le vieillissement atmosphérique photo-oxydant dû à l'action combinée de l'oxygène et de la lumière.

Elle se rapporte plus particulièrement à la protection anti-photo-oxydante des compositions de caoutchouc diénique blanches, claires ou colorées, dépourvues de noir de carbone et renforcées d'au moins une charge blanche ou colorée, en particulier de silice, de telles compositions étant vulcanisables au soufre et entrant dans la constitution des pneumatiques de couleur.

Comme on le sait, les vulcanisats de caoutchoucs diéniques essentiellement insaturés, naturels comme synthétiques, en raison de la présence de doubles liaisons sur leurs chaînes moléculaires, sont susceptibles de se détériorer plus ou moins rapidement après une exposition prolongée à l'atmosphère, s'ils ne sont pas protégés, en raison de mécanismes connus d'oxydation. Ces mécanismes complexes ont été décrits par exemple dans les documents suivants: réf. [1]: "*Antidegradants for tire applications*" in "*Tire compounding*", Education Symposium No 37 (ACS), Cleveland, Communication I, Octobre 1995 ; réf. [2]: "*Non-blooming high performance antidegradants*", Kautschuk Gummi Kunststoffe, 47. Jahrgang, No 4, 1994, 248-255 ; réf. [3]: "*Antioxidants*" in Encycl. Polym. Sci. and Eng., 2nd Edition, Vol. 2, 73-91. Ils entraînent, suite à des ruptures de ces doubles liaisons et à l'oxydation des ponts de soufre, une rigidification et une fragilisation des vulcanisats, dégradation qui est en outre accélérée sous l'action conjuguée de la chaleur par "thermo-oxydation", ou encore de celle de la lumière par "photo-oxydation" (voir par ex. réf. [4]: "*Photooxydation and stabilization of polymers*", Trends in Polym. Sci., Vol. 4, No 3, 1996, 92-98 ; réf. [5]: "*Degradation mechanisms of rubbers*", Int. Polym. Science and Technol., Vol 22, No 12, 1995, 47-57).

Ces phénomènes d'oxydation ont pu être peu à peu inhibés grâce à la mise au point et commercialisation de divers agents antioxydants dont les plus efficaces sont de manière connue des dérivés de la quinoléine ("TMQ"), ou des dérivés de la p-phénylènediamine ("PPD" ou "PPDA") encore plus actifs que les premiers tels que par exemple la N-1,3-diméthylbutyl-N'-phényl-p-phénylènediamine (6-PPD). Ces antidégradants type TMQ et PPD, parfois même associés, sont aujourd'hui très répandus et utilisés de manière quasi-systématique (voir par ex. réf [1] à [3] supra) dans les compositions de caoutchouc de pneumatique conventionnelles, chargées au moins en partie de noir de carbone leur donnant leur couleur noire caractéristique.

Depuis que les économies de carburant et la nécessité de protéger l'environnement sont devenues une priorité, et en particulier depuis la publication de la demande de brevet européen EP-A-0 501 227, l'intérêt pour les compositions renforcées à la silice a été largement relancé. Cette demande décrit une composition de caoutchouc vulcanisable au soufre renforcée préférentiellement majoritairement d'une silice précipitée particulière qui permet de fabriquer un pneumatique ayant une résistance au roulement nettement améliorée, sans affecter les autres propriétés en particulier celles d'adhérence, d'endurance et de résistance à l'usure.

La demande de brevet européen EP-A-0 810 258, publiée récemment, divulgue quant à elle une nouvelle composition de caoutchouc diénique renforcée d'une autre charge blanche particulière, en l'occurrence une alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) spécifique à dispersibilité élevée, qui permet  
5 elle aussi l'obtention de pneumatiques ou de bandes de roulement ayant un tel excellent compromis de propriétés contradictoires.

On peut ainsi désormais envisager la commercialisation de pneumatiques de couleur, qui pour des raisons esthétiques, notamment dans le domaine des véhicules tourisme, correspondent à  
10 une réelle attente des utilisateurs, tout en pouvant offrir à ces derniers une économie substantielle de carburant.

Il se trouve que les agents antioxydants décrits précédemment, mis au point et optimisés après de nombreuses années de recherche sur des compositions de caoutchouc conventionnelles de  
15 couleur noire, ne conviennent pas pour la protection de compositions de caoutchouc de pneumatique chargées exclusivement de charges blanches, en particulier de silice ou d'alumine. En effet, la plupart d'entre eux, et en particulier les dérivés TMQ ou PPD précédemment cités ne sont pas stables à la lumière ; sous l'effet du rayonnement U.V., ils  
20 présentent une altération de couleur et tachent les compositions de caoutchouc, ce qui ne permet pas d'envisager leur utilisation dans des compositions blanches, claires ou colorées. D'autre part, l'absence de noir de carbone, qui jouait jusqu'ici un rôle d'absorbeur U.V. très efficace dans les compositions conventionnelles, a pour conséquence d'aggraver tous les processus de dégradation décrits précédemment, notamment ceux de photo-oxydation.

Il était donc nécessaire, pour pouvoir développer des pneumatiques de couleur, de mettre au  
25 point de nouveaux systèmes de protection contre le vieillissement photo-oxydant, présentant des compromis de propriétés nouveaux, déplacés par rapport à ceux utilisés pour les pneumatiques de couleur noire, notamment particulièrement efficaces vis-à-vis des U.V., tout en étant stables à la lumière et non-tachants vis-à-vis des compositions à protéger.

30 La Demanderesse a trouvé lors de ses recherches un système de protection anti-photo-oxydant qui répond aux exigences ci-dessus, ce système étant compatible d'une part avec une vulcanisation au soufre et d'autre part avec les conditions d'utilisation sévères des pneumatiques (température, fatigue due aux contraintes dynamiques).

35 En conséquence, un premier objet de l'invention consiste en une composition de caoutchouc de pneumatique, blanche, claire ou colorée, dépourvue de noir de carbone, comportant au moins un élastomère diénique, une charge renforçante blanche ou colorée, un système de protection anti-photo-oxydant, cette composition étant caractérisée en ce que ledit système de  
40 protection est à base d'au moins:

- (A) un 2,2'-méthylène-bis-[4-alkyle( $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{10}$ )-6-alkyle( $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{12}$ )phénol];
- (B) un dialkylthiodipropionate dont les radicaux alkyles, identiques ou différents, sont des radicaux en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{30}$ , de préférence en  $\text{C}_8$  à  $\text{C}_{20}$ ;
- 45 (C) un 2-(2-hydroxyphényl)benzotriazole;
- (D) une amine "HALS" dérivée de la 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine.

L'invention a également pour objet les pneumatiques de couleur ou les articles en caoutchouc de couleur de tels pneumatiques, lorsqu'ils comportent une composition de caoutchouc conforme à l'invention, de tels articles étant en particulier des bandes de roulement, des sous-couches destinées par exemple à être placées sous ces bandes de roulement, des flancs, des protecteurs, des talons, plus généralement toute couche ou nappe de caoutchouc pouvant entrer dans la constitution des pneumatiques.

Par pneumatiques ou articles en caoutchouc "de couleur" ou "colorés", on entend dans la présente description des pneumatiques ou articles en caoutchouc dont une partie au moins est d'une couleur autre que le noir conventionnel, y compris d'une couleur blanche.

L'invention a d'autre part pour objet un procédé pour protéger contre le vieillissement photo-oxydant une composition de caoutchouc de pneumatique, blanche, claire ou colorée, dépourvue de noir de carbone, ce procédé étant caractérisé en ce qu'on incorpore par mélangeage à ladite composition, avant sa vulcanisation, un système anti-photo-oxydant tel que décrit ci-dessus.

L'invention a enfin pour objet l'utilisation d'un système anti-photo-oxydant répondant à la définition ci-dessus pour la protection contre la photo-oxydation de ces compositions de caoutchouc de pneumatique blanches, claires ou colorées.

L'invention ainsi que ses avantages seront aisément compris à la lumière de la description et des exemples de réalisation qui suivent.

## I. MESURES ET TESTS UTILISES

Les propriétés des compositions de caoutchouc sont évaluées comme indiqué ci-après. Lors des tests de photo-oxydation, de thermo-oxydation ainsi que de colorimétrie, les éprouvettes utilisées sont des éprouvettes non normalisées consistant en des lanières de caoutchouc de dimensions (L x l x e) égales à (110 x 15 x 2,5), en mm (millimètres).

### I-1. Essais de traction

Ces essais permettent de déterminer les contraintes d'élasticité et les propriétés à la rupture ; ceux effectués sur les mélanges cuits sont réalisés conformément à la norme AFNOR-NF-T46-002 de septembre 1988. On mesure les modules sécants (en MPa) à 10% d'allongement (M10) et à 100% d'allongement (M100). Sauf indication différente dans le texte, toutes ces mesures de traction sont effectuées dans les conditions normales de température et d'hygrométrie selon la norme AFNOR-NF-T40-101 de décembre 1979.

### I-2. Tests de dureté Shore A

Ces mesures permettent d'apprécier la dureté des compositions après cuisson, conformément à la norme ASTM D 2240-86.

### I-3. Pertes hystérétiques

Les pertes hystérétiques (PH) sont mesurées par rebond à 60°C au 6ème choc, et exprimées en % selon la relation suivante:

5

$$PH (\%) = 100 [ (W_0 - W_1) / W_0 ],$$

avec  $W_0$  : énergie fournie ;  $W_1$  : énergie restituée.

### 10 I-4. Tests de photo-oxydation

Les compositions à l'état cuit sont soumises à un photo-vieillissement accéléré de la manière suivante : une face des éprouvettes est exposée pendant 12 jours sous 4 lampes à vapeur de mercure haute pression (MAZDA MA400) à 60°C, en enceinte SEPAP 12/24 (MPC).

15

On mesure ensuite les évolutions des propriétés mécaniques et colorimétriques. En particulier, les essais de traction après photo-vieillissement accéléré sont réalisés par extensométrie des éprouvettes à des contraintes de faibles allongements (10 % et 25 %), en première elongation, sur une machine Instron 1122, à faible vitesse de traction (10 mm/min). Les contraintes mesurées sont notées F10 et F25.

20

### I-5. Tests de thermo-oxydation

Ces essais permettent d'évaluer la résistance des matériaux testés à la thermo-oxydation. On mesure pour cela les paramètres M10, M100 et PH, après un vieillissement thermo-oxydant de 30 jours, à une température constante de 70°C, dans une étuve ventilée à l'air.

25

### I-6. Tests colorimétriques

Les valeurs colorimétriques sont déterminées à l'aide d'un spectrocolorimètre Microflash 200 D DATA COLOR en configuration D65/10 (lumière du jour ; angle d'observation 10°). Les propriétés colorimétriques sont mesurées de manière connue, selon le manuel d'instruction du colorimètre (mai 1995), par analyse du spectre de réflectance des éprouvettes.

30

Ces mesures sont reportées dans le système "CIE LAB" des 3 coordonnées tridimensionnelles colorimétriques  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ , système dans lequel:

35

- l'axe  $a^*$  représente la coordonnée de chromaticité vert-rouge, avec une échelle allant de -100 (vert) à +100 (rouge);

40

- l'axe  $b^*$  représente la coordonnée de chromaticité bleu-jaune, avec une échelle allant de -100 (bleu) à +100 (jaune);

- l'axe  $L^*$  représente la coordonnée de luminosité, avec une échelle allant de 0 (noir) à 100 (blanc);

$-\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$  représente l'écart colorimétrique global moyen de chaque échantillon par rapport à un témoin non vieilli ; plus  $\Delta E$  est élevé, plus la composition a perdu de sa couleur initiale.

45

## II. CONDITIONS DE REALISATION DE L'INVENTION

En plus des additifs habituels et éventuellement d'un agent colorant (ou plusieurs), les compositions selon l'invention comportent au moins un élastomère diénique, une charge  
5 blanche ou colorée à titre de charge renforçante, un système de protection anti-photo-oxydant, photo-stable et non-tachant vis-à-vis des compositions protégées, ledit système comportant au moins, en combinaison, les composés A, B, C et D énoncés précédemment.

### II-1. Elastomère diénique

10 Par élastomère ou caoutchouc "diénique", on entend de manière connue un élastomère issu au moins en partie (i.e. un homopolymère ou un copolymère) de monomères diènes (monomères porteurs de deux doubles liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non).

15 De manière générale, on entend ici par élastomère diénique "essentiellement insaturé" un élastomère diénique issu au moins en partie de monomères diènes conjugués, ayant un taux de motifs ou unités d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 15% (% en moles).

20 C'est ainsi, par exemple, que des élastomères diéniques tels que les caoutchoucs butyle ou les copolymères de diènes et d'alpha-oléfinés type EPDM n'entrent pas dans la définition précédente et peuvent être notamment qualifiés d'élastomères diéniques "essentiellement saturés" (taux de motifs d'origine diénique faible ou très faible, toujours inférieur à 15%).

25 Dans la catégorie des élastomères diéniques "essentiellement insaturés", on entend en particulier par élastomère diénique "fortement insaturé" un élastomère diénique ayant un taux de motifs d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 50%.

30 Comme indiqué précédemment, la présente invention concerne en premier lieu la protection anti-photo-oxydante des compositions de pneumatique à base d'élastomères diéniques essentiellement insaturés. Parmi ces derniers, on utilise de préférence des homopolymères obtenus par polymérisation d'un monomère diène conjugué ayant de 4 à 12 atomes de carbone, ainsi que des copolymères obtenus par copolymérisation d'un ou plusieurs diènes conjugués entre eux, ou avec un ou plusieurs composés vinyle-aromatiques ayant de 8 à 20 atomes de carbone.

35 A titre de diènes conjugués conviennent notamment le butadiène-1,3, le 2-méthyl-1,3-butadiène, les 2,3-di(alkyle en C1 à C5)-1,3-butadiènes tels que par exemple le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 2,3-diéthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-éthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-isopropyl-1,3-butadiène, un aryl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2,4-hexadiène.

40 A titre de composés vinyle-aromatiques conviennent par exemple le styrène, l'ortho-, méta-, para-méthylstyrène, le mélange commercial "vinyle-toluène", le para-tertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, le vinylmésitylène, le divinylbenzène, le vinylnaphtalène.



Les copolymères peuvent contenir entre 99% et 20% en poids d'unités diéniques et entre 1% et 80% en poids d'unités vinyle-aromatiques. Les élastomères peuvent avoir toute microstructure qui est fonction des conditions de polymérisation utilisées, notamment de la présence ou non d'un agent modifiant et/ou randomisant et des quantités d'agent modifiant et/ou randomisant employées. Les élastomères peuvent être par exemple à blocs, statistiques, séquencés, microséquencés, et être préparés en dispersion ou en solution.

A titre préférentiel conviennent les polybutadiènes et en particulier ceux ayant une teneur en unités -1,2 comprise entre 4% et 80% ou ceux ayant une teneur en cis-1,4 supérieure à 80%, les polyisoprènes, les copolymères de butadiène-styrène et en particulier ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5% et 50% en poids et plus particulièrement entre 20% et 40%, une teneur en liaisons -1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4% et 65%, une teneur en liaisons trans-1,4 comprise entre 20% et 80%, les copolymères de butadiène-isoprène et notamment ceux ayant une teneur en isoprène comprise entre 5% et 90% en poids et une température de transition vitreuse (Tg) de -40°C à -80°C, les copolymères isoprène-styrène et notamment ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5% et 50% en poids et une Tg comprise entre -25°C et -50°C.

Dans le cas des copolymères de butadiène-styrène-isoprène conviennent notamment ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5% et 50% en poids et plus particulièrement comprise entre 10% et 40%, une teneur en isoprène comprise entre 15% et 60% en poids et plus particulièrement entre 20% et 50%, une teneur en butadiène comprise entre 5% et 50% en poids et plus particulièrement comprise entre 20% et 40%, une teneur en unités -1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4% et 85%, une teneur en unités trans -1,4 de la partie butadiénique comprise entre 6% et 80%, une teneur en unités -1,2 plus -3,4 de la partie isoprénique comprise entre 5% et 70% et une teneur en unités trans -1,4 de la partie isoprénique comprise entre 10% et 50%, et plus généralement tout copolymère butadiène-styrène-isoprène ayant une Tg comprise entre -20°C et -70°C.

Bien entendu, l'élastomère peut être couplé et/ou étoilé ou encore fonctionnalisé avec un agent de couplage et/ou d'étoilage ou de fonctionnalisation. L'élastomère peut également être du caoutchouc naturel ou un coupage à base de caoutchouc naturel avec tout élastomère, notamment diénique, synthétique.

De manière particulièrement préférentielle, l'élastomère diénique de la composition conforme à l'invention est choisi dans le groupe des élastomères diéniques fortement insaturés constitué par les polybutadiènes, les polyisoprènes ou du caoutchouc naturel, les copolymères de butadiène-styrène, les copolymères de butadiène-isoprène, les copolymères d'isoprène-styrène, les copolymères de butadiène-styrène-isoprène, ou un mélange de deux ou plus de ces composés.

Lorsque la composition conforme à l'invention est sous la forme d'une bande de roulement, l'élastomère diénique est de préférence un copolymère de butadiène-styrène préparé en solution ayant une teneur en styrène comprise entre 20% et 30% en poids, une teneur en liaisons vinyliques de la partie butadiénique comprise entre 15% et 65%, une teneur en liaisons trans-1,4 comprise entre 15% et 75% et une Tg comprise entre -20°C et -55°C, ce

copolymère de butadiène-styrène étant éventuellement utilisé en mélange avec un polybutadiène possédant de préférence plus de 90% de liaisons cis-1,4.

## II-2. Charge renforçante

A titre de charge renforçante conviennent toutes les charges blanches (encore appelées charges claires) susceptibles de renforcer, seules ou en mélange entre elles, plus ou moins selon les applications visées, une composition de caoutchouc de pneumatique, comme par exemple de la silice, de l'alumine, des argiles, des hydrates ou oxydes d'aluminium et/ou de magnésium, la bentonite, le talc, la craie, le kaolin, l'oxyde de titane.

De manière préférentielle, le taux de charge renforçante est compris dans un domaine allant de 30 à 150 pce (parties en poids pour cent parties d'élastomère), plus préférentiellement de 30 à 100 pce, l'optimum étant différent selon les applications visées : le niveau de renforcement attendu sur un pneumatique vélo, par exemple, est bien entendu nettement inférieur à celui exigé sur un pneumatique apte à rouler à grande vitesse de manière soutenue, par exemple un pneu moto, un pneu pour véhicule de tourisme ou pour véhicule utilitaire tel que poids lourd.

De préférence, en particulier lorsque la composition de l'invention concerne un tel pneumatique apte à rouler à grande vitesse, la silice ( $\text{SiO}_2$ ) ou l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), voire les deux associées, constitue la majorité c'est-à-dire plus de 50% en poids de la charge renforçante totale. Plus préférentiellement encore, la silice et/ou l'alumine constituent plus de 80% en poids de cette charge renforçante totale.

La silice et/ou l'alumine peuvent constituer la totalité de la charge renforçante ; néanmoins, d'autres charges blanches peuvent, selon les applications visées, représenter de manière avantageuse une fraction plus ou moins importante de la charge renforçante.

Ainsi, on a constaté qu'une autre charge blanche associée par exemple à de la silice ou de l'alumine peut avoir pour effet d'opacifier les couleurs, en d'autres termes de diminuer le caractère clair, c'est-à-dire plus ou moins translucide des compositions chargées de silice ou d'alumine. Cette autre charge blanche est de préférence choisie parmi la craie, le talc ou le kaolin, plus préférentiellement le kaolin ; elle est préférentiellement utilisée à un taux de 2,5 à 12,5%, plus préférentiellement de 5 à 10% (% en poids par rapport au poids de silice et/ou alumine), selon les applications visées ; pour un taux inférieur à 2,5% l'effet est en général peu visible alors que pour des taux supérieurs à 12,5% les propriétés mécaniques des vulcanisats peuvent diminuer.

On a également constaté que l'utilisation d'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) a pour effet de donner un ton pastel, particulièrement esthétique, aux couleurs choisies ; le taux d'oxyde de titane varie de préférence de 0,5 à 7%, plus préférentiellement de 1 à 3% (% en poids par rapport au poids de silice et/ou d'alumine), selon les applications visées. Pour un taux inférieur à 0,5%, l'effet est en général peu visible alors que pour des taux supérieurs à 7% on s'expose à un risque d'effleurissement à la surface des vulcanisats.

Bien entendu, l'invention s'applique également aux cas où l'on choisit une charge renforçante colorée, compatible avec la couleur désirée pour le pneumatique, cette charge colorée pouvant être une charge naturellement colorée, ou encore obtenue par une opération de coloration préalable, par exemple une silice ou une alumine précolorée.

5

La silice utilisée peut être toute silice renforçante connue de l'homme du métier, notamment toute silice précipitée ou pyrogénée présentant une surface BET ainsi qu'une surface spécifique CTAB toutes deux inférieures à 450 m<sup>2</sup>/g, même si les silices précipitées hautement dispersibles sont préférées, en particulier lorsque l'invention concerne des pneumatiques présentant une faible résistance au roulement. Par silice hautement dispersible, on entend toute silice ayant une aptitude très importante à la désagglomération et à la dispersion dans une matrice polymérique, observable de manière connue par microscopie électronique ou optique, sur coupes fines. Comme exemples non limitatifs de telles silices hautement dispersibles préférentielles, on peut citer la silice Perkasil KS 430 de la société Akzo, la silice BV 3380 de la société Degussa, les silices Zeosil 1165 MP et 1115 MP de la société Rhône-Poulenc, la silice Hi-Sil 2000 de la société PPG, les silices Zeopol 8741 ou 8745 de la Société Huber, des silices précipitées traitées telles que par exemple les silices "dopées" à l'aluminium décrites dans la demande EP-A-0 735 088.

10

15

L'alumine renforçante utilisée préférentiellement est une alumine hautement dispersible ayant une surface BET allant de 30 à 400 m<sup>2</sup>/g, plus préférentiellement de 80 à 250 m<sup>2</sup>/g, une taille moyenne de particules au plus égale à 500 nm, plus préférentiellement au plus égale à 200 nm, un taux élevé de fonctions réactives de surface Al-OH, telle que décrite dans la demande EP-A-0 810 258 précitée. Comme exemples non limitatifs de telles aluminos renforçantes, on peut citer notamment les aluminos A125, CR125, D65CR de la société Baïkowski.

20

L'état physique sous lequel se présente la charge blanche renforçante est indifférent, que ce soit sous forme de poudre, de microperles, de granulés, ou encore de billes. Bien entendu on entend également par charge blanche renforçante, de manière générale, des mélanges de différentes charges blanches renforçantes, en particulier de silices et/ou d'aluminos hautement dispersibles telles que décrites ci-dessus.

30

On peut utiliser tout agent de couplage connu pour assurer la liaison entre la charge blanche renforçante et l'élastomère diénique, tel que des organosilanes, en particulier des alkoxysilanes polysulfurés comme les tétrasulfures de bis(trialkoxyle(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)silylpropyl), notamment de bis(triméthoxysilylpropyl) ou de bis(triéthoxysilylpropyl), en particulier le dernier de ces composés, de formule [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>S<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, commercialisé par exemple par la société Degussa sous la dénomination Si69, ou par la société Osi sous la dénomination URC2.

35

### 40 II-3. Système anti-photo-oxydant

Comme énoncé précédemment, la composition de pneumatique conforme à l'invention est protégée contre le vieillissement photo-oxydant par un système anti-photo-oxydant, photo-stable et non-tachant vis-à-vis de cette composition, à base d'au moins:

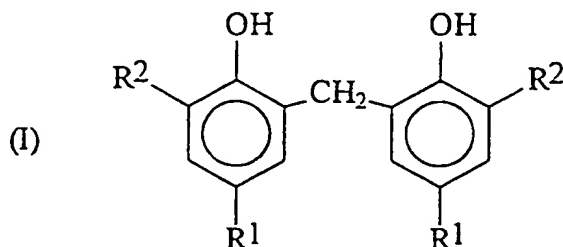
45

(A) un 2,2'-méthylène-bis-[4-alkyle(C<sub>1</sub> à C<sub>10</sub>)-6-alkyle(C<sub>1</sub> à C<sub>12</sub>)phénol];

- (B) un dialkylthiodipropionate dont les radicaux alkyles, identiques ou différents, sont des radicaux en C<sub>1</sub> à C<sub>30</sub>, de préférence en C<sub>8</sub> à C<sub>20</sub>;  
 (C) un 2-(2-hydroxyphényl)benzotriazole;  
 (D) une amine "HALS" dérivée de la 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine.

5

Les composés phénoliques A sont des antioxydants connus. A titre de composés A préférentiels, on citera ceux répondant à la formule générale (I) suivante:



10 dans laquelle:

R<sup>1</sup> = alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>, de préférence méthyle ou éthyle;

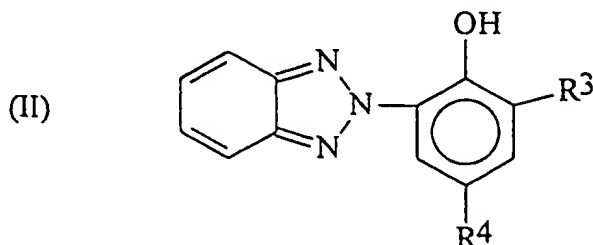
R<sup>2</sup> = alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>, ou cycloalkyle en C<sub>5</sub> à C<sub>12</sub>.

- 15 De préférence, le composé A est un 2,2'-méthylène-bis-[4-(méthyl ou éthyl)-6-alkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)phénol] ou un 2,2'-méthylène-bis-[4-(méthyl ou éthyl)-6-cycloalkyle(C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub>)phénol].

Le composé A est choisi avantageusement dans le groupe constitué par le 2,2'-méthylène-bis-[4-méthyl-6-t-butylphénol], le 2,2'-méthylène-bis-[4-éthyl-6-t-butylphénol], le 2,2'-méthylène-bis-[4-méthyl-6-cyclohexylphénol], le 2,2'-méthylène-bis-[4-méthyl-6-alpha-méthyl-cyclohexylphénol], le 2,2'-méthylène-bis-[4-méthyl-6-nonylphénol]. Plus préférentiellement encore, le composé A sélectionné est le 2,2'-méthylène-bis-[4-(méthyl)-6-t-butylphénol].

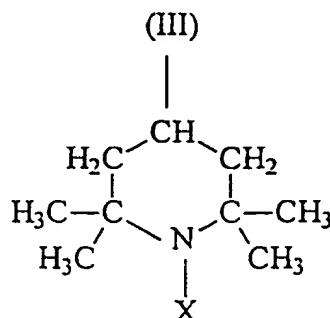
25 Les dialkylthiodipropionates (Alkyle-O-CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CO-O-Alkyle) sont également des antioxydants connus. A titre de composés B préférentiels, on citera notamment ceux dont les deux radicaux alkyles sont des radicaux identiques en C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>, avantageusement le dilauryl(C<sub>12</sub>)-thiodipropionate, ou le distéaryl(C<sub>18</sub>)-thiodipropionate (ou dioctadécyl-2,2'-thiodipropionate).

- 30 Le composé C est un absorbeur U.V. ("UVA") de la famille connue des 2-(2-hydroxyphényl)benzotriazoles, répondant de préférence à la formule générale (II) suivante:



dans laquelle  $R^3$  et  $R^4$ , identiques ou différents, représentent divers radicaux hydrocarbonés, à chaîne droite ou ramifiée, substitués ou non substitués, notamment des alkyles en  $C_1$  à  $C_4$ , en particulier le méthyle ou l'éthyle, ou des alkylaryles en  $C_7$  à  $C_{20}$ . Le noyau benzotriazole peut être lui-même substitué en position 4, par exemple halogéné, notamment chloré.

Le composé D est une amine "HALS" ("Hindered Amine Light Stabilizers") dérivée de la 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine, répondant de préférence à la formule générale (III) qui suit (avec X choisi de préférence parmi l'hydrogène ou un groupement hydrocarboné comportant de 1 à 20 atomes de carbone, par exemple un alcoyle en  $C_1$ - $C_{20}$ ):



De telles amines HALS peuvent être polymériques, elles peuvent porter une très grande variété de substituants en position 4 ; elles sont bien connues dans le domaine des stabilisants U.V. et ont été décrites dans un grand nombre de documents, par exemple dans "*Polymer Stabilization and Degradation*", ACS symposium series 280, Ed. P.P. Klemchuk (1985).

Le système anti-photo-oxydant tel que décrit ci-dessus s'est avéré suffisamment efficace à lui seul pour la protection anti-photo-oxydante des compositions de pneumatique conformes à l'invention ; il peut donc constituer avantageusement le seul système anti-photo-oxydant, c'est-à-dire à la fois anti-(thermo)oxydant et anti-U.V., présent dans les compositions conformes à l'invention.

Selon les applications visées et la nature de l'élastomère diénique à protéger, les composés A, B, C et D sont présents dans les compositions conformes à l'invention aux taux préférentiels qui suivent (en pce):

- A: 1 à 5, plus préférentiellement 1,5 à 2,5;
- B: 0,5 à 3, plus préférentiellement 0,5 à 1,5;
- C: 0,5 à 3, plus préférentiellement 0,5 à 1,5;
- D: 0,5 à 3, plus préférentiellement 0,5 à 1,5,

la teneur totale du système anti-photo-oxydant (A+B+C+D) étant de préférence comprise dans un domaine allant de 2,5 à 10 pce, plus préférentiellement de 3,0 à 7,0 pce.

En dessous des taux minima indiqués, l'effet du système peut être insuffisant, alors qu'au delà des taux maxima indiqués, on n'observe plus d'amélioration de la protection alors que les coûts de la formulation continuent d'augmenter.

#### II-4. Agent colorant

Pour la mise en oeuvre de l'invention, on peut utiliser tout type d'agent colorant connu de l'homme du métier, cet agent colorant pouvant être organique ou inorganique, soluble ou non dans les compositions conformes à l'invention. A titre d'exemple, on peut citer des colorants minéraux tels que par exemple des métaux en poudre, notamment du cuivre ou de l'aluminium en poudre, ou divers oxydes métalliques, notamment des silicates, des aluminates, des titanates, des oxydes ou hydroxydes de fer, des oxydes mixtes d'éléments métalliques différents tels que Co, Ni, Al, Zn. On peut citer également des pigments organiques tels que des indanthrones, des dikéto-pyrrolo-pyrroles ou des condensés diazo, des pigments organométalliques tels que des phtalocyanines.

La couleur des compositions conformes à l'invention peut ainsi varier dans une très large gamme, à titre d'exemple dans différentes teintes de rouge, orange, vert, jaune, bleu ou encore de marron ou de gris. On peut également ne pas utiliser d'agent colorant, et choisir de garder la couleur d'origine de la charge renforçante, que cette dernière soit blanche ou colorée.

#### II-5. Additifs divers

Bien entendu, les compositions conformes à l'invention contiennent outre les composés décrits précédemment tout ou partie des constituants habituellement utilisés dans les compositions de caoutchouc diénique de pneumatiques, comme par exemple des plastifiants, un système de réticulation à base soit de soufre, soit de donneurs de soufre, des accélérateurs de vulcanisation, des huiles d'extension, du type aromatiques, naphéniques ou paraffiniques, d'autres agents antidégradants non-tachants, en particulier des cires antiozone et des antiozonants actifs chimiquement, notamment des acétals cycliques, ou encore divers agents anti-fatigue.

Les compositions conformes à l'invention peuvent contenir des agents de couplage et/ou de recouvrement de la charge renforçante autres que ceux précités, en combinaison ou à la place de ces derniers, comme par exemple des polyols, des amines, des alkoxysilanes.

### III. EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION

Dans les exemples qui suivent, les compositions de caoutchouc sont préparées en mettant en oeuvre les élastomères diéniques selon des techniques tout à fait connues, par travail thermomécanique dans un mélangeur interne à palettes suivi d'un mélangeage sur mélangeur externe.

A titre d'exemple on procède de la manière suivante: on introduit l'élastomère ou le mélange d'élastomères dans un mélangeur interne, rempli à 70 % et dont la température est d'environ 60°C, puis après un temps approprié de malaxage, par exemple de l'ordre de 1 minute, on ajoute tous les autres ingrédients à l'exception du système de vulcanisation ; on poursuit le travail thermomécanique de malaxage jusqu'à une température de tombée de 175°C ; on récupère le mélange ainsi obtenu puis on ajoute le système de vulcanisation sur un mélangeur externe (homo-finiisseur) à 30°C. La vulcanisation est effectuée à 150°C pendant 45 minutes.

On compare dans cet essai sept compositions de caoutchouc de couleur rouge destinées à la fabrication de bandes de roulement de pneumatiques.

Ces compositions sont identiques à l'exception du système de protection anti-photo-oxydant qui est absent dans le cas de la composition No1 (témoin non protégé), à base d'un antioxydant type PPD pour la composition No2 (composition de référence), et à base de différentes associations faisant intervenir tout ou partie des composés A à D pour les autres compositions.

La composition No7 est la seule composition conforme à l'invention, comportant les 4 composés (A+B+C+D).

Les composés A à D utilisés, tous disponibles commercialement, sont les suivants:

(A): 2,2'-méthylène-bis-(4-méthyl-6-t-butylphénol);

(B): distéarylthiodipropionate;

(C): 2-(2-hydroxyphényl)benzotriazole selon la formule (II) dans laquelle:

-  $R^3$  = t-butyl;

-  $R^4$  =  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO-O-}[(\text{CH}_2)_2\text{-O}]_n\text{-H}$ ;

(D): amine "HALS" tertiaire dérivée de 2,2,6,6-tetraméthylpipéridine, selon la formule (III) dans laquelle:

- substituant en position 1 (X):  $\text{O-C}_8\text{H}_{17}$  (capryloxyle),

- substituant en position 4:  $[\text{O-CO-(CH}_2)_4]_2$ .

L'élastomère diénique est un coupage SBR/BR. L'élastomère SBR (copolymère de styrène butadiène) est préparé en solution, et comprend 25,6% de styrène, 60% de motifs polybutadiène 1-2 et 23% de motifs polybutadiène trans 1-4. L'élastomère BR (polybutadiène) est un produit commercial, comportant plus de 90% de liaisons cis-1,4 (environ 98%).

Les tableaux 1 à 3 donnent successivement la formulation des différentes compositions (tableau 1 - taux des différents produits exprimés en pce), leurs propriétés après cuisson et l'évolution de leurs propriétés mécaniques après thermo-oxydation et après photo-oxydation (tableau 2), et enfin l'évolution de leurs propriétés colorimétriques après photo-oxydation (tableau 3).

A la lecture de ces différents tableaux de résultats, on peut faire les constatations suivantes:

- les propriétés classiques de caoutchouterie (tableau 2), après cuisson et avant vieillissement, sont peu différentes d'une composition à l'autre, qu'elles soient protégées ou non par un ou plusieurs agents antidégradants;

- après thermo-oxydation (tableau 2), on constate que les résultats obtenus sur la composition conforme à l'invention (No7) sont ceux qui sont les plus proches des résultats obtenus avec l'agent antioxydant classique (6-PPD) servant de référence. Il doit être noté ici que les plus faibles % d'évolution de M10 et M100, constatés sur le témoin non protégé (composition No1), ne sont pas révélateurs ici d'une plus faible dégradation ; au contraire, associés à des pertes PH qui ne diminuent pas, ces faibles % d'évolution sont liés de manière connue de l'homme du métier à une dégradation par scission des chaînes élastomériques, sur la composition témoin;

- après photo-oxydation (tableau 2), on note là encore que les meilleurs résultats sont obtenus grâce au système anti-photo-oxydant combinant les 4 composés A, B, C et D (composition No7) ; ces résultats sont comparables à ceux obtenus sur la composition de référence No2 : voir évolution de la dureté Shore A, de F10, et plus particulièrement de F25;

- concernant enfin l'évolution des propriétés colorimétriques (tableau 3), on constate que la composition No2 protégée par le dérivé PPD se dégrade de manière très importante et rédhibitoire (noircissement prononcé), alors que la composition No7 conforme à l'invention montre par contre une excellente stabilité de couleur (aucun tachage visible), quasiment équivalente à celle enregistrée sur la composition témoin dépourvue d'agent antidégradant ; le paramètre  $\Delta E$  est proche de 10 pour la composition conforme à l'invention, alors qu'il est supérieur à 30 pour la composition à base du dérivé PPD.

Cet essai montre clairement que les composés A à D, dans la composition No7 conforme à l'invention, renforcent mutuellement leurs effets, permettant ainsi d'obtenir un bien meilleur compromis de propriétés après vieillissement que pour les autres compositions.

Enfin, des tests de roulage de longue durée ont été pratiqués sur des véhicules tourisme avec de nombreux pneumatiques de couleur conformes à l'invention (dimensions 155/70 SR 13 ; 175/70 SR 13 ; 185/65 HR 14) ; ces pneumatiques comportaient des bandes de roulement et/ou des flancs colorés de différentes couleurs (rouge, jaune ou vert).



Ces tests de roulage ont conduit aux résultats suivants:

- propriétés d'endurance équivalentes à celles observées sur des compositions conventionnelles de couleur noire, chargées au moins en partie de noir de carbone;

- performances en adhérence, notamment sur sol mouillé, et en résistance au roulement meilleures que celles obtenues avec des compositions conventionnelles chargées de noir de carbone, ces performances étant aussi bonnes que celles obtenues sur des compositions à base de silice telles que décrites dans la demande EP-A-0 501 227 précitée;

- pas de dégradation des couleurs après un roulage de plusieurs dizaines de milliers de kilomètres.

En conclusion, les compositions conformes à l'invention, grâce à une combinaison synergique de quatre composés spécifiques, offrent aux pneumatiques de couleur une très bonne résistance au vieillissement atmosphérique dû à l'action combinée de l'oxygène et de la lumière U.V., cette résistance étant comparable à celle obtenue à l'aide d'un dérivé du type PPD, tout en garantissant à ces pneumatiques une excellente stabilité de couleur impossible avec un agent antidégradant conventionnel type 6-PPD.

Tableau 1

Composition No :	1	2	3	4	5	6	7
SBR (1)	50	50	50	50	50	50	50
BR (2)	50	50	50	50	50	50	50
Silice (3)	80	80	80	80	80	80	80
Kaolin naturel	5	5	5	5	5	5	5
Agent couplage (4)	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4
Huile paraffinique	25	25	25	25	25	25	25
ZnO	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
6-PPD (5)		1,5					
Composé A (6)			2	2	2	2	2
Composé B (7)				1	1	1	1
Composé C (8)					1		1
Composé D (9)						1	1
Cire (10)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Colorant (11)	2	2	2	2	2	2	2
Acide stéarique	2	2	2	2	2	2	2
Soufre	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
CBS (12)	2	2	2	2	2	2	2
DPG (13)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

- (1): copolymère de butadiène-styrène;  
(2): polybutadiène Europrène Cis (société Enichem);  
(3): Silice Zéosil 1165MP (société Rhône-Poulenc);  
(4): Si69 (société Degussa);  
(5): N-1,3-diméthylbutyl-N'-phényl-p-phénylènediamine;  
(6): 2,2'-methylene-bis(4-méthyl-6-t-butylphénol) (Vulkanox BKF de Bayer);  
(7): diocta-décyl-2,2-thiodipropionate (Irganox PS 802 de Ciba-Geigy);  
(8): 2-(2-hydroxyphényl)benzotriazole (UVA Tinuvin 213 de Ciba-Geigy);  
(9): amine HALS dérivée de 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine (Tinuvin 123 de Ciba-Geigy)  
(10): cire antiozone (Redezon 500 de la société Repsol)  
(11): pigment Cromophthal Red BRN CI - Red 144 (société Ciba-Geigy)  
(12): N-cyclohexyl-benzothiazyl-sulfénamide  
(13): 1,3-diphénylguanidine

Tableau 2

Composition No	1	2	3	4	5	6	7
<u>Avant thermo-oxydation:</u>							
M10 (MPa)	5	5,1	4,9	5,4	5,2	5,3	5,4
M100 (MPa)	2	2,1	2	2,1	2	2,2	2,2
dureté Shore A	65	65	66	68	66	66	65
PH60	31	30	31	32	32	32	32
<u>Après thermo-oxydation (30 jours à 70°C):</u>							
M10 (Mpa)	5,5	5,9	6,2	6,3	6,2	6,3	6,2
% d'évolution	10	16	27	17	19	19	15
M100 (Mpa)	2,5	2,8	2,8	2,8	2,7	3,0	2,9
% d'évolution	25	33	40	33	35	36	32
PH	33	26	28	27	27	28	27
<u>Avant photo-oxydation:</u>							
F10 (MPa)	0,55	0,59	0,58	0,6	0,6	0,62	0,55
F25 (MPa)	0,85	0,88	0,86	0,9	0,87	0,88	0,79
<u>Après photo-oxydation (12 jours):</u>							
F10 (MPa)	0,95	0,95	0,97	1,02	0,99	1,03	0,9
% d'évolution	72	61	67	70	65	66	64
F25 (MPa)	1,45	1,37	1,44	1,48	1,42	1,42	1,23
% d'évolution	71	56	67	64	63	61	56
dureté Shore A	78	76,8	78,5	81	77,8	78,5	76
% d'évolution	20	18	19	19	18	19	17

Tableau 3

Composition N°	1	2	7
<u>Propriétés colorimétriques initiales:</u>			
L*	+38	+34	+35
a*	+36	+31	+34
b*	+22	+18	+20
<u>Après photo-oxydation 12 jours:</u>			
$\Delta L$	-5	-14	-5
$\Delta a^*$	-5	-28	-8
$\Delta b^*$	-2	-14	-5
$\Delta E$	+7	+34	+11

18  
REVENDICATIONS

1. Composition de caoutchouc de pneumatique, blanche, claire ou colorée, dépourvue de noir de carbone, comportant au moins un élastomère diénique, une charge renforçante blanche ou colorée, un système de protection anti-photo-oxydant, caractérisée en ce que ledit système de protection est à base d'au moins:
  - (A) un 2,2'-méthylène-bis-[4-alkyle( $C_1$  à  $C_{10}$ )-6-alkyle( $C_1$  à  $C_{12}$ )phénol];
  - (B) un dialkylthiodipropionate dont les radicaux alkyles, identiques ou différents, sont des radicaux en  $C_1$  à  $C_{30}$ , de préférence en  $C_8$  à  $C_{20}$ ;
  - (C) un 2-(2-hydroxyphényl)benzotriazole;
  - (D) une amine "HALS" dérivée de la 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine.
2. Composition selon la revendication 1 dans laquelle le composé A est un 2,2'-méthylène-bis-[4-alkyle( $C_1$ - $C_4$ )-6-alkyle( $C_1$ - $C_7$ )phénol].
3. Composition selon la revendication 2 dans laquelle le composé A est le 2,2'-méthylène-bis-[4-(méthyl)-6-t-butylphénol].
4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle le composé B est un dialkyl( $C_8$  à  $C_{20}$ )thiodipropionate.
5. Composition selon la revendication 4, dans laquelle le composé B est le dilaurylthiodipropionate ou le distéarylthiodipropionate.
6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle l'élastomère diénique est choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les polyisoprènes ou du caoutchouc naturel, les copolymères de butadiène-styrène, les copolymères de butadiène-isoprène, les copolymères d'isoprène-styrène, les copolymères de butadiène-styrène-isoprène, ou un mélange de deux ou plus de ces composés.
7. Composition selon la revendication 6, dans laquelle l'élastomère diénique est un copolymère de butadiène-styrène préparé en solution ayant une teneur en styrène comprise entre 20 et 30 % en poids, une teneur en liaisons vinyliques de la partie butadiénique comprise entre 15 % et 65 %, une teneur en liaisons trans-1,4 comprise entre 15 % et 75 % et une température de transition vitreuse entre -20°C et -55°C, ce copolymère de butadiène-styrène étant éventuellement utilisé en mélange avec un polybutadiène possédant de préférence plus de 90 % de liaisons cis-1,4.
8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans laquelle la charge renforçante est constituée majoritairement de silice et/ou d'alumine.
9. Composition selon la revendication 8, dans laquelle est associée à la silice et/ou l'alumine une autre charge blanche choisie parmi la craie, le talc ou le kaolin, de préférence à un taux de 2.5 à 12.5% (% en poids par rapport au poids de silice et/ou alumine).

10. Composition selon les revendications 8 ou 9, dans laquelle est associée à la silice et/ou l'alumine de l'oxyde de titane, de préférence à un taux de 0,5 à 7% (% en poids par rapport au poids de silice et/ou alumine).
11. Pneumatique de couleur ou article en caoutchouc d'un tel pneumatique, caractérisé en ce qu'il comporte une composition de caoutchouc conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 10.
12. Article en caoutchouc selon la revendication 11, choisi dans le groupe constitué par les bandes de roulement, les sous-couches, les flancs, les protecteurs et les talons.
13. Procédé pour protéger contre le vieillissement photo-oxydant une composition de caoutchouc de pneumatique blanche, claire ou colorée et dépourvue de noir de carbone, caractérisé en ce qu'on incorpore par mélangeage à ladite composition, avant sa vulcanisation, un système anti-photo-oxydant à base d'au moins:
- (A) un 2,2'-méthylène-bis-[4-alkyle(C<sub>1</sub> à C<sub>10</sub>)-6-alkyle(C<sub>1</sub> à C<sub>12</sub>)phénol];
  - (B) un dialkylthiodipropionate dont les radicaux alkyles, identiques ou différents, sont des radicaux en C<sub>1</sub> à C<sub>30</sub>, de préférence en C<sub>8</sub> à C<sub>20</sub>;
  - (C) un 2-(2-hydroxyphényl)benzotriazole;
  - (D) une amine "HALS" dérivée de la 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine.
14. Procédé selon la revendication 13, dans lequel le composé A est un 2,2'-méthylène-bis-[4-alkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-6-alkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>)phénol].
15. Procédé selon la revendication 14, dans lequel le composé A est le 2,2'-méthylène-bis-[4-(méthyl)-6-t-butylphénol].
16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 15, dans lequel le composé B est un dialkyl(C<sub>8</sub> à C<sub>20</sub>)thiodipropionate.
17. Procédé selon la revendication 16, dans lequel le composé B est le dilaurylthiodipropionate ou le distéarylthiodipropionate.
18. Utilisation, pour la protection contre la photo-oxydation des compositions de caoutchouc de pneumatique blanches, claires ou colorées et dépourvues de noir de carbone, d'un système anti-photo-oxydant à base d'au moins:
- (A) un 2,2'-méthylène-bis-[4-alkyle(C<sub>1</sub> à C<sub>10</sub>)-6-alkyle(C<sub>1</sub> à C<sub>12</sub>)phénol];
  - (B) un dialkylthiodipropionate dont les radicaux alkyles, identiques ou différents, sont des radicaux en C<sub>1</sub> à C<sub>30</sub>, de préférence en C<sub>8</sub> à C<sub>20</sub>;
  - (C) un 2-(2-hydroxyphényl)benzotriazole;
  - (D) une amine "HALS" dérivée de la 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine.
19. Utilisation selon la revendication 18, dans lequel le composé A est un 2,2'-méthylène-bis-[4-alkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-6-alkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>)phénol].

20. Utilisation selon la revendication 19, dans laquelle le composé A est le 2,2'-méthylène-bis-[4-(méthyl)-6-t-butylphénol].
21. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 18 à 20, dans laquelle le composé B est un dialkyl(C<sub>8</sub> à C<sub>20</sub>)thiodipropionate.
22. Utilisation selon la revendication 21, dans laquelle le composé B' est le dilaurylthiodipropionate ou le distéarylthiodipropionate.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/04150

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08K5/13 C08K5/372 C08K5/3475 C08K5/3435 C08L21/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 72, no. 24, 15 June 1970 Columbus, Ohio, US; abstract no. 122634, N.P.ZICHENKO ET AL.: "Research on antioxidants which do not cause coloration as stabilising agents for light-weight white sidewall tires" XP002056760 see abstract & PROIZVOD. SHIN, REZINOTEKH. ASBSTOTEKH. IZDELII, no. 10, 1968, pages 4-6, ---	1,3
A	US 3 400 099 A (W.S.COOK) 3 September 1968 see claim 1 ---	1-5
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 November 1998

Date of mailing of the international search report

25/11/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Humbeeck, F



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter:      nal Application No

PCT/EP 02/01150

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>D.R.SMITH: "RUBBER WORLD MAGAZINE'S BLUE BOOK"</p> <p>1993 , LIPPINCOTT &amp; PETO , AKRON, US</p> <p>XP002056759</p> <p>* page 155, "Tinuvin P" and "Tinuvin 770" *</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/04150

Patent document  
cited in search report

Publication  
date

Patent family  
member(s)

Publication  
date

US 3400099

A

03-09-1968

NONE

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No  
PCT/EP 89/04150

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 6 C08K5/13 C08K5/372 C08K5/3475 C08K5/3435 C08L21/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C08K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 72, no. 24, 15 juin 1970 Columbus, Ohio, US; abstract no. 122634, N.P. ZICHENKO ET AL.: "Research on anitoxidants which do not cause coloration as stabilising agents for light-weight white sidewall tires" XP002056760 voir abrégé & PROIZVOD. SHIN, REZINOTEKH. ASBSTOTEKH. IZDELII, no. 10, 1968, pages 4-6, ---	1,3
A	US 3 400 099 A (W.S. COOK) 3 septembre 1968 voir revendication 1 ---	1-5
	--- -/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

12 novembre 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

25/11/1998

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Van Humbeeck, F

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No  
DCT/EP 00/04150

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>D.R.SMITH: "RUBBER WORLD MAGAZINE'S BLUE BOOK"  1993 , LIPPINCOTT &amp; PETO , AKRON, US  XP002056759  * page 155, "Tinuvin P" et "Tinuvin 770" *</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Den 3 Internationale No

PCT/EP 09/01150

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 3400099 A	03-09-1968	AUCUN	